

Derwent WPIX

(c) 2006 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0000635583

WPI Acc no: 1974-39158V/

Ethylene copolymer with polyalkylene ether side chain - prepd. from hydroxyl gp. - contg. ethylene copolymer and alkylene oxide using alkali catalyst at normal pressure

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA)

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 1974016279	B	19740420	JP 196820636	A	19680330	197421	B

Alerting Abstract JP B

An ethylenic copolymer contg. ≥ 50 mol. % α -olefin mainly composed of ethylene as monomer and having 2-30 mol. % of OH gps. per unit is reacted with an alkylene oxide under normal pressure in the presence of 5-100 mol % based on the OH gps. of an alkali catalyst. Thus, water-insoluble and hydrophilic polyethylene type copolymer having a hydroxypolyalkylene ether side chain is obtained. The reaction is conducted in the absence of water. Specif. OH-contg. polyethylene copolymer is suspended or dissolved in non-aq. solvent such as cyclohexane, n-heptane, toluene, xylene, dioxane, etc. Suitable catalysts are NaH, NaOH, KOH, CaO, SrO, NaNH₂, etc. Hydrophilic property and mechanical characteristics, such as elasticity, of the polymer are improved without adverse effect on thermoplastic and water-insoluble properties.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: ETHYLENE; COPOLYMER; ETHER; SIDE; CHAIN; PREPARATION; HYDROXYL; GROUP; CONTAIN; ALKYLENE; OXIDE; ALKALI; CATALYST; NORMAL; PRESSURE

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C08F-015/02; C08F-027/00; C08G-023/10; C09J-003/14			Secondary		"Version 7"

File Segment: CPI

DWPI Class: A17; A25

Manual Codes (CPI/A-N): A04-G07; A05-H01; A10-E08; A10-E09

⑤ Int. Cl.

C 08 g 23/10
C 08 f 15/02
C 08 f 27/00
C 09 j 3/14

⑥ 日本分類

26(5) H 131
26(5) H 02
26(3) C 012
26(3) C 111
26(3) C 161.11
26(3) E 111
26(3) E 161.11 24 J 64
26(3) F 121.2 26(5) H 012.1

⑦ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑧ 特許出願公告

昭49-16279

⑨ 公告 昭和49年(1974)4月20日

発明の数 1

(全5頁)

1

⑩ ヒドロキシポリアルキレンエーテル側鎖を有するポリエチレン系共重合体の製造法

⑪ 特 願 昭43-20636

⑫ 出 願 昭43(1968)3月30日

⑬ 発 明 者 森川正信

大津市園山2の15

同 真鍋正彦

大津市園山2の13の1

同 国友哲之輔

同所

⑭ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

⑮ 代 理 人 弁理士 篠田巖

発明の詳細な説明

本発明はヒドロキシポリアルキレンエーテル側鎖を有するポリエチレン系共重合体の製造法に関するものである。

詳しくは、ポリエチレン系共重合体に親水性を付与する方法に関するものであつて、水酸基を含有するポリエチレン系共重合体に、実質的に無水状態下、アルカリ触媒の存在下に、常圧下、50～150℃でアルキレンオキシドを反応させて、熱可塑性水不溶性でかつ親水性のポリアルキレンエーテル側鎖を有するポリエチレン系共重合体を製造することを目的とするものである。

従来、疎水性基と親水性基をあわせ持つ物質が界面活性を有するという事は古くから知られており最近では高分子物質にもこの考え方を導入した例がいくつか公にされている。

しかし親水性でしかも非水溶性高分子物質は得にくく、かかる方向の研究が広く要求されている。

本発明者等は、かかる点に注目し、親水性でしかも非水溶性である熱可塑性エチレン系共重合体を得んと種々検討の結果本発明に到つたものである。

2

即ち、本発明は、重合体構成モノマとしてエチレンを主体とする α -オレフィンを少くとも50モル%以上含有し、重合体の構成単位当りに対して2～30モル%の水酸基を含有するエチレン系共重合体を実質的に無水状態下に、含有水酸基に対して5～100モル%のアルカリ触媒下、常圧下でアルキレンオキシドと反応せしめることを特徴とする水不溶性でかつ親水性のヒドロキシポリアルキレンエーテル側鎖を有するポリエチレン系共重合体の製造方法に関するものである。

本発明でアルキレンオキシドとの反応に使用し得るポリエチレン系共重合体は、(i)エチレンを主体とする α -オレフィンを少くとも50モル%以上含有し、(ii)1級または2級の水酸基あるいは適当な高分子反応によつて水酸基にかえうるような官能基を有し、アルキレンオキシドと反応する際に水酸基含有率が重合体の構成単位当り2～30モル%としうるような化合物であることが必要である。上記(i)、(ii)の条件を満たす共重合体としては種々のものが考えられるが代表的なものとしてはエチレンを主体とする α -オレフィンと種々のカルボン酸のビニルエステルとくに酢酸ビニルとの共重合体や、エチレンを主体とする α -オレフィンと不飽和カルボン酸またはそのエステルとくにアクリル酸やメタクリル酸あるいはそれらのアルキルエステルとの共重合体などがあげられる。このうちカルボン酸のビニルエステルとの共重合体は芳香族炭化水素などの溶媒に溶解させておいてこれに水酸化アルカリのメタノール溶液などのアルカリ触媒かまたは適当な酸触媒を加えることによつて、ケン化度を調節して加水分解を行なうことができ、こうして水酸基を有するポリエチレン系共重合体を得られる。また不飽和カルボン酸またはそのアルキルエステルとの共重合体についてはエタノールアミンなどのアミノアルコールと反応させて水酸基を導入することができる。こうして得られる水酸基含有ポリエチレン系共重

合体についてはその熱安定性および耐水性の点から、上記(i), (ii)の条件を満たすことが必要である。すなわち本発明の主たる目的はポリエチレン系共重合体が有する性質のうちで熱可塑性、水不溶性などの性質をそこなわない範囲内において親水性を付与し、さらに弾性などの力学的性質をも向上させようとするものであり、もし水酸基含有率が30モル%以上になると熱可塑性がなくなつたり、水に可溶性のものが生じてくるからである。本発明で使用される水酸基含有ポリエチレン系共重合体は上記(i), (ii)の条件を満たす範囲においてアシロキシ基、カルボキシレート基、スルホネート基、N・N-ジ置換のアミノ基やアミド基などの官能基を含有してもよい。本発明で使用する水酸基含有ポリエチレン系共重合体は特に分子量5000~50000のものが望ましいが、この範囲に限定されるものではない。

上記水酸基含有ポリエチレン系共重合体と反応させるアルキレンオキシドはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリンのなかから選ばれる1種または2種以上であるが、この際反応させるアルキレンオキシドの80モル%以上はエチレンオキシドであることが望ましい。

使用されるアルキレンオキシドの量は水酸基含有ポリエチレン系共重合体への目的付加量の1~50モル倍が望ましいがこの範囲に限定されるわけではない。ただ、50モル倍以上ではポリアルキレンオキシドが多量に副生したり、また付加物中のオキシエチレン単位数が多くなり水可溶性のものが得られてくるので一般的には好ましくない。

本発明の目的は水酸基を含有するポリエチレン系共重合体の親水性を、その水不溶性を保持しながら向上させることにある。しかしながら水酸基を含有するポリエチレン系共重合体とアルキレンオキシドとをアルカリ触媒を用いて反応させる場合、水、低級アルコール、フェノールなどが存在すると重合が促進され、水溶性のアルキレンオキシド付加物が生成したり、また水溶性のポリアルキレンオキシドが多量に副生する。そこで本発明によれば水酸基含有ポリエチレン系共重合体を水、低級アルコール、フェノールなどを完全に除去した非水系溶媒中に懸濁あるいは溶解させて、アルカリ触媒を添加し、必要あれば一度溶媒の沸点ま

で加熱し、乾燥不活性ガスを流しながらあるいは流さずに溶媒の一部を留去し、水、低級アルコールなどを除去して、アルキレンオキシドをそのままあるいは乾燥不活性ガスでうすめて、常圧下に反応系へ導入し、本発明の目的物を再現性よく得るものである。

本発明に使用される溶媒は水、低級アルコール、フェノールのような酸性水素を含まない非水系溶媒でありn-ヘプタンなどの脂肪族飽和炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素など水酸基含有ポリエチレン系共重合体およびアルキレンオキシド付加物の両方または片方を全く溶解しないかあるいは膨油させる溶媒およびジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレン・グリコール、ジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような熱時あるいは冷時において水酸基含有ポリエチレン系共重合体およびアルキレンオキシド付加物の両方または片方を溶解させる溶媒が選ばれる1種または2種以上の混合物である。使用される溶媒量は重量で水酸基含有ポリエチレン系共重合体に対し、0~100倍くらいであり望ましくは1~50倍である。0倍というのは実質無水の状態で溶融水酸基含有ポリエチレン系共重合体にアルキレンオキシドを反応させるものである。しかしながら溶融粘度が高いため、かきまぜが均一に行なえなかつたり、重合熱の除去が困難で、ゲル化することもあり、望ましくない。また100倍以上では水酸基含有ポリエチレン系共重合体の濃度が低すぎて、アルキレンオキシドの付加に長時間必要とする。しかし水酸基含有ポリエチレン系共重合体の分子量が非常に大きい場合、かきまぜを均一にするため、低濃度にして溶液粘度を下げる必要があり、溶媒の使用量は上記範囲に限定されるものではない。

本発明に使用される触媒はNaHのようなアルカリ金属水素化物、NaOH, KOHのようなアルカリ金属水酸化物、RONa, Ca(OR)₂ (Rは低級アルキル基を表わす)のようなアルカリ金属、アルカリ土金属のアルコキシド、CaO, SrOのようなアルカリ土金属酸化物、SrCO₃のようなアルカリ土金属炭酸塩、NaNH₂, Ca(NH₂)₂のようなアルカリ金属、アルカリ土金属アミドのような通常のアルカリ重合触媒系のものである。その

(3)

特公 昭49-16279

5

使用量は水酸基含有ポリエチレン系共重合体中に含まれる水酸基に対して5~100モル%である。5モル%以下では反応温度を150℃以上とし、アルキレンオキシドを多量に使用して、長時間反応させても本発明の目的物である親水性かつ水不溶性のアルキレンオキシド付加物は収率よく得られず、使用触媒量の下限は5モル%である。また使用される触媒がすべてその活性を失なうことなく反応に寄与するならば100モル%以上では副生ポリアルキレンオキシドが多く該当目的物の収率は低下するが、何らかの理由でその活性を失なうような場合は使用触媒量は上記範囲に限定されるものではない。すなわち使用触媒量は実質反応に寄与する有効触媒量が含有水酸基に対して5~100モル%である。

水酸基含有ポリエチレン系共重合体とアルキレンオキシドとの反応は温度50~180℃の範囲内で行なわれる。この範囲外ではアルキレンオキシドの付加率が低かつたり、また高すぎたり時にはゲル化したりするので、本発明の目的物である親水性かつ水不溶性のアルキレンオキシド付加物は高収率で得られない。

前述の(i), (ii)の条件を満たす水酸基含有ポリエチレン系共重合体は予想外に親水性に乏しく、たとえばエチレン82モル%、ビニルアルコール18モル%からなる共重合体は水にぬれることもなく、親水性はポリエチレンのそれに近い。その共重合体にエチレンオキシドを付加すると、付加率によりその性質はかなり異なるが親水性が向上するという一般的な性質のほかたとえば側鎖のオキシエチレン単位の数が増えると、起泡力がすぐれ、界面活性剤として使用でき、オキシエチレン単位数1~5でほとんどポリエチレンテレフタレートに対してすぐれた接着性を示す。また、ジオキサンなどの極性溶媒と水とを用いて付加物のエマルジョンをつくることができ、これは経時変化を受けることなく安定で、制電、防汚加工用に使用できる。またこの種の化合物を単独で小型エクストルuderを用いて紡出すると水は膨潤する弾性糸が得られる。こうして得られた糸や、圧縮プレスを用いて作成したフィルムはトルエンジイソシアネートやジフェニルメタンジイソシアネートなどで処理することにより表面から橋かけ反応を起させて、不溶不融化させることができ

6

る。またアルキレンオキシド付加ポリエチレン系共重合体はポリエチレンテレフタレートなど各種の高分子物質にブレンドして成形できるが、ポリオレフィンなかでもポリプロピレンに対しては相溶性がよく容易に混合成形できる。これはポリプロピレンへの吸湿性、制電性付与の方法として有用である。

いずれにしても本発明で得られるポリアルキレンエーテル側鎖を有するポリエチレン系共重合体は、原料として用いるポリエチレン系共重合体の単量体組成や、反応生成物の側鎖の数および長さによつてその性質は異なるが、共通した性質として親水性が大きいにもかかわらず水不溶性でありかつ熱可塑性を有するという特徴があり、合成繊維や合成樹脂の処理剤、改質剤などに、さらに新しい高分子原料として有用である。またアルキレンオキシド付加ポリエチレン系共重合体はとくにポリエステルに対してすぐれた接着性を有するため接着剤としても使用できる。さらにこの種の化合物は単独でも成形が可能であり、熔融成形、湿式あるいは乾式成形によつて、それ単独あるいは成形可能なほかの高分子物質と混合あるいは組合せて成形することにより、親水性の繊維、フィルムなどの各種成形品などが得られるのである。

以下、実施例によつて、本発明を、さらに詳細に説明する。

実施例 1

エチレン89モル%、酢酸ビニル11モル%、からなる共重合体(Du Pont社製"エルバックス" #220)を60~70℃においてトルエンに溶解させ、これに含有酢酸ビニルの約2.5~3.0倍モルの水酸化カリウムのメタノール溶液を滴下した。滴下終了後さらに約1時間還流加熱したのち冷却させ、析出する白色ポリマを濾別し、メタノールおよび90%含水メタノールで、もはやアルカリ分が洗浄液中に認められなくなるまでくりかえし洗浄した。こうして得られたケン化度はほぼ100%の水酸基含有ポリエチレン系共重合体速が得られる。このようにして得られたポリエチレン系共重合体30.7gを300gのジオキサンに加えNaOH 0.5gを10mlのメタノールで完全にアルコールにして添加し、約50mlのメタノールを主体とする留分を留去する。しかるのち温度を96~98℃に保ち、40gのエチレンオ

(4)

特公 昭49-16279

7

8

キシンのガスを6時間で吹き込む。冷却するとジオキサンで膨潤したエチレンオキシド付加物が得られる。これをメタノール中に投入し、濾別、洗浄後、メタノールでかきまぜながら加熱還流を3時間続ける。このようにして水溶性のポリアルキレンオキシドのホモポリマを完全に抽出除去する。37.5gのエチレンオキシド付加物が得られる。

(付加率22.1%)このものは水でよくぬれるが、水不溶性でゴム状弾性を示し、100℃以上で流動する。またポリエステルフィルムに接着剤とし10で応用したところ1.5kg/cmのはく離強度を示した。(テンシロン使用、引張り速度20cm/min)

実施例 2

エチレン67モル%、酢酸ビニル33モル%からなる共重合体を実施例1と同様にして完全ケン15化すると、得られる水酸基含有共重合体は熱水に可溶となつた。この共重合体についてはケン化度80%以下にすることによつて、水不溶性にすることができた。

比較実施例 1

* 実施例2の80%ケン化物30gをジエチレングリコールジメチルエーテル270gに溶解し、5.8gのNaHを20mlのメタノールに溶解したものを添加し、約50mlのメタノールを主とする留分を留去したのち162℃で150gのエチレンオキシドを吹き込んだものはすでに水溶性であつた。

比較実施例 2

実施例1のエチレン-酢酸ビニル共重合体の20%ケン化物の30gをトルエン270gに溶解し、NaH 0.1gを加えて105℃でエチレンオキシド40gを吹き込んだ。エチレンオキシドの付加はほとんど起らず、また親水性もエチレン-酢酸ビニル共重合体と大差ない。

実施例 3~11

エチレン、酢酸ビニルの各種モル比の共重合体のケン化物について溶媒、温度、触媒の種類量を変化させてエチレンオキシド反応させて表1のような結果を得た。

*20

表

1

実施例	含有水酸基 のモル%	溶 媒	触媒と量 モル%	温 度 ℃	導入EO量 g	付加率 %
3	11	ジエチレング リコールジメ チルエーテル	CH ₃ OK 23	160	60	80
4	11	キシレン	CH ₃ OK 24	135	55	35
5	18	キシレン	CH ₃ OK 15	135	50	60
6	11	キシレン	CH ₃ OK 12	136	40	15
7	11	トルエン	NaH 8	107	30	13
8	11	ジオキサン	NaH 8	97	30	7
9	18	ジオキサン	NaH 12	98	33	10
10	7	ジオキサン	NaH 3.0	96	41	9
11	18	(ジオキサン DMSO)	CH ₃ ONa 50	96	56	47

(5)

特公 昭49-16279

9

10

実施例6, 7において水酸基含有ポリエチレン系共重合体中の水酸基含有量の少ない場合はキシレンに溶解するが、水酸基含有量が多くなるとキシレンに完全に溶解せず一部溶解状態となつて相分離している。実施例10, 11, 12において、5使用触媒が全部溶解せず、一部不溶のまま残っている。実施例13はスルホン酸基を1モル%含有するもので、ジオキサンに完全に溶解せずDMSOを加えジオキサン/DMSO=1/1の混合溶媒とした。

実施例 12

1.1モルの水酸基を含有するポリエチレン系共重合体25gを260mlのジオキサンに溶解し、KOH 1.125gをCH₃OH 10mlに溶解したものを添加して約40ccのメタノールを主とする留分を留去し、64gのエチレンオキシドを90~95℃で7時間吹込む。付加率43.2%のエチレンオキシド付加物が得られ、これに使用されたエチレンオキシドは10.8gで、副生物のポリエチレングリコール11.1gが得られ、42.1g 20のエチレンオキシドが回収された。

尚、実施例3-12までに得られたエチレンオキシド付加物はいずれも100℃前後で融解流動が起り、水不溶性でかつ親水性を有し、ポリエステルへの良好な接着性を持つ。

比較実施例 3

実施例1で得られた完全ケン化物10gをジオキサン100mlに溶解し、100~105℃に加熱しながら5時間を要してエチレンオキシド35gを吹き込んだ。反応終了後、反応混合物を大量 30のメタノール中に注ぎ、はげしくかきまぜて析出するポリマを濾別した。乾燥後のポリマの重量は9.8gでエチレンオキシドの付加は起こっていない

かつた。

比較実施例 4

エチレン82モル%、酢酸ビニル18モル%からなる共重合体(Du Pont社製「エルバックス」#40)の完全ケン化物10gをジオキサン90mlに溶解し、これにKOH 0.4gと水1.2gとを加え、よくかきまぜた後、95~100℃に加熱しながら7時間を要してエチレンオキシド45gを吹き込んだ。反応混合物はメタノールや水に注ぐと全体が乳濁状になりポリマの析出は起らないので、大量の石油エーテル中に注いでポリマを析出させた。こうして得られたポリマはメタノールや水に溶解しない乳濁し非水溶性の生成物は得られなかつた。

⑤特許請求の範囲

1 重合体構成モノマとしてエチレンを主体とするα-オレフィンを少なくとも50モル%以上含有し、重合体の構成単位当りに対して2~30モル%の水酸基を含有するエチレン系共重合体を実質的に無水状態下に、含有水酸基に対して5~100モル%のアルカリ触媒下、常圧下でアルキレンオキシドと反応せしめることを特徴とする水不溶性でかつ親水性の、ヒドロキシポリアルキレンエーテル側鎖を有するポリエチレン系共重合体の製造方法。

⑥引用文献

WILLIAM J. BURLANT 外1名著
「BLOCK and GRAFT
POLYMERS」p 77~79
REINHOLD PUBLISHING
CORPORATION